

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-224452

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)IntCl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/82	5 1 0		B 0 1 D 71/82	5 1 0
71/56			71/56	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-244418

(22)出願日 平成7年(1995)9月22日

(31)優先権主張番号 特願平6-319716

(32)優先日 平6(1994)12月22日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 廣瀬 雅彦

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 伊藤 弘喜

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 小原 知海

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 高透過性複合逆浸透膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆し、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させ、架橋反応させて架橋ポリアミド系スキン層を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが8~14 (cal/cm³)^{1/2}の物質を前記架橋反応の場に存在させることにより、高塩阻止率と高水透過性を並存する複合逆浸透膜を提供する。

【解決手段】 溶解度パラメーターが8~14 (cal/cm³)^{1/2}の物質として、アルコール類及びエーテル類から選ばれる少なくとも一つを用いる。例えばm-フェニレンジアミンを含む水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、次いでトリメシク酸クロライドと、ヒープタノールを含むヘキサン溶液を溶液Bとして接触させ、架橋反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆する工程、及び多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させる工程を含む手段により、架橋反応させて架橋ポリアミド系膜を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を前記架橋反応の場に存在させることを特徴とする高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項2】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質が、アルコール類及びエーテル類から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項3】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を、溶液B及び溶液Aから選ばれる少なくとも一つの溶液に添加する請求項1に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項4】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を、溶液Aと溶液Bが接触する工程前の多孔性支持体中含浸させる請求項1に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項5】 溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させる工程の温度が、 $30 \sim 90$ ℃である請求項3または4に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項6】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質のガス雰囲気中で、溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させる請求項1に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液状混合物の成分を選択的に分離するための複合逆浸透膜の製造方法に関し、詳しくは、多孔性支持体上にポリアミドを主成分とする薄膜を備えた高塩阻止率と高透過性を併せ有する複合逆浸透膜の製造方法に関する。

【0002】 かかる複合逆浸透膜は、超純水の製造、海水またはかん水の脱塩等に好適であり、また染色排水や電着塗料排水等の公害発生原因である汚れ等から、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去回収し、排水のクロージングに寄与することができる。又、食品用途等で有効成分の濃縮等にも用いることができる。

【0003】

【従来の技術】 従来より、非対称逆浸透膜とは構造の異なる逆浸透膜として、多孔性支持体上に膜質的に選択分離性を有する薄膜を形成してなる複合逆浸透膜が知られている。

【0004】 現在、かかる複合逆浸透膜として、多官能芳香族アミノと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなる薄膜であって、

支持体上に形成されたものが多い提案されている（例えば、特開昭55-147119号、特開昭62-121612号、特開昭63-218118号、特開平2-187135号等）。また、多官能芳香族アミノと多官能脂環式酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなる薄膜が、支持体上に形成されたものも提案されている（例えば、特開昭61-121118号等）。

【0005】

- 10 【発明が解決しようとする課題】 上記複合逆浸透膜は、高い脱塩性能及び水透過性を有するが、さらに高い脱塩性能を維持したまま水透過性を向上させることが、効率的などの点から望まれている。これらの要請に対し、各種添加剤などが提案されている（例えば、特開昭63-123110号等）が、まだ現在の複合逆浸透膜では不十分であり、さらに高い水透過性を有する複合逆浸透膜が求められている。

- 【0006】 本発明は、高塩阻止率と高水透過性を併せ有する複合逆浸透膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

- 【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の高透過性複合逆浸透膜の製造方法は、多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆する工程、及び多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させる工程を含む手段により、架橋反応させて架橋ポリアミド系膜を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を前記架橋反応の場に存在させることを特徴とする。

- 【0008】 前記構成においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質が、アルコール類及びエーテル類から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

- 【0009】 また前記構成においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を、溶液B及び溶液Aから選ばれる少なくとも一つの溶液に添加することが好ましい。

- 40 【0010】 また前記構成においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を、溶液Aと溶液Bが接触する工程前の多孔性支持体中含浸させることが好ましい。

- 【0011】 また前記構成においては、溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させる工程の温度が、 $30 \sim 90$ ℃であることが好ましい。また前記構成においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質のガス雰囲気中で、溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させることが好ましい。

- 50 【0012】 本発明において、各溶液の溶解度パラメー

【0029】また脂肪族多官能性酸のロゼン化物として

【００３４】また、ドデシルセリル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を含有させることもできる。これらの界面活性剤は、多官能アミンを含有する溶液Ａに多孔性

40

50

支持体への濡れ性を改善するのに効果がある。

【0007】さらに、上記界面での重縮合反応を促進するために、界面反応にて生成するハロゲン化水素を除去し得る水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムを用い、あるいは触媒として、アシル化触媒等を用いることも有益である。また、透過流束を高める為、溶液Aにも溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^2)^{1/2}の化合物を添加することができる。

【0008】上記酸ハライドを含有する溶液B及び多官能アミンを含有する溶液Aにおいて、酸ハライド及び多官能アミンの濃度は、特に限定されるものではないが、酸ハライドは、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～1重量%であり、多官能アミンは、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

【0009】このようにして、多孔性支持体上に多官能アミンを含有する溶液Aを被覆し、次いでその上に多官能酸ハライド化合物を含有する溶液Bを被覆した後、それぞれ余分の溶液を除去し、次いで、通常約20～150℃で、好ましくは約70～130℃で、約1～10分間、好ましくは約2～8分間加熱乾燥して、架橋ポリアミドからなる水透過性の薄膜を形成させる。この薄膜は、その厚さが、通常約0.05～1 μm 、好ましくは約0.15～0.5 μm の範囲にある。

【0040】また本発明の複合逆浸透膜の製造方法において、特公昭63-56803号公報に記載されているように、次亜塩素酸等による塩素処理を行って塩阻止性能をさらに向上させることもできる。

【0041】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0042】（実施例1）m-フェニレンジアミンを2.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを0.15重量

%, トリエチレンジアミンを2.0重量%, マンフオースルホン酸を4.0重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0043】次いで、かかる支持膜の表面に、トリメシク酸クロライドを0.20重量%, テーブタノールを0.15重量%を含むメキサン溶液を溶液Bとして接触させ、その後120℃で加熱乾燥機の中で3分間保持して、支持膜上に複合体薄膜を形成させ、複合逆浸透膜を得た。

【0044】得られた複合逆浸透膜の性能は、1500ppmの塩化ナトリウムを含むpH6.5の食塩水を、15kg/cm²の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は99.4%、透過流束は1.1m³/m²・日であった。その結果を表1に示す。

【0045】（比較例1～2）実施例1において、テーブタノールを0及び20重量%に変える以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0046】（実施例2～5）実施例1において、溶液Aにイソプロピルアルコール20重量%を加え、溶液Bのテーブタノールをイソプロピルアルコールに変え、その添加量を0～0.3重量%に変える以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0047】（実施例6～12、比較例3）実施例1において、溶液Aのトリメシク酸クロライドを0.15重量%に、溶液Bのテーブタノールを各種エーテルに変え、その添加量を0.1重量%に変える以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

10

20

30

	溶液 A	溶液 B	1500ppm NaCl 水溶液		
	添加物 [重量%]	添加物 [重量%]	イソプロピルアルコール [重量%]	塩 阻止率 [%]	透過 流量 [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$]
実施例 1	無し	イソプロピルアルコール 0.5	0.2	99.4	1.1
比較例 1	無し	イソプロピルアルコール 0	0.2	99.7	0.7
比較例 2	無し	イソプロピルアルコール 20	0.2	16	17
実施例 2	イソプロピルアルコール 20	イソプロピルアルコール 0	0.2	99.7	1.5
実施例 3	イソプロピルアルコール 20	イソプロピルアルコール 0.1	0.2	99.5	1.9
実施例 4	イソプロピルアルコール 20	イソプロピルアルコール 0.2	0.2	99.5	1.9
実施例 5	イソプロピルアルコール 20	イソプロピルアルコール 0.3	0.2	99.5	1.6
実施例 6	無し	エチレングリコールモノエチル 0.1	0.15	99.7	1.5
実施例 7	無し	エチレングリコールジエチル 0.1	0.15	99.3	1.8
実施例 8	無し	エチレングリコールトリエチル 0.1	0.15	99.7	1.3
実施例 9	無し	エチレングリコールテトラエチル 0.1	0.15	99.7	1.3
実施例 10	無し	エチレングリコールペンタエチル 0.1	0.15	99.7	1.4
実施例 11	無し	エチレングリコールヘキサエチル 0.1	0.15	99.7	1.4
実施例 12	無し	エチレングリコールヘプタエチル 0.1	0.15	99.7	1.2
比較例 3	無し	添加物無し	0.15	99.7	1.0

【0049】（実施例 13）多孔性ポリスルホン支持膜をイソプロピルアルコール 20 重量%水溶液に 10 分間浸漬した。その後、 m -フェニレンジアミンを 2.0 重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを 0.15 重量%、トリエチルアミンを 2.0 重量%、カンファースルホン酸を 4.0 重量%を含有した水溶液を溶液 A として、イソプロピルアルコール水溶液に浸漬した多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液 A を除去して支持膜上に上記溶液 A の層を形成した。

【0050】次いで、かかる支持膜の表面に、トリメチン酸クロライドを 0.20 重量%を含むヘキサン溶液を溶液 B として接触させ、その後 120℃の熱風乾燥機の中で 1 時間保持して、支持膜上に重合体薄膜を形成させ、複合逆浸透膜を得た。

【0051】得られた複合逆浸透膜の性能は、1500 ppm の塩化ナトリウムを含む pH 6.5 の食塩水を、15 kgf/cm² の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は 99.6%、透過流量は 1.4 m

l / (m² · 日) であった。その結果を表 2 に示す。

【0052】（比較例 4）実施例 13 において、多孔性ポリスルホン支持膜をイソプロピルアルコールを含まない水に浸漬に変える以外は、実施例 13 と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表 2 に示す。

【0053】（実施例 14～15）実施例 13 において、多孔性ポリスルホン支持膜のイソプロピルアルコール水溶液浸漬処理を、イソプロピルアルコール 20 重量%水溶液の布塗布、スプレー塗布に変える以外は、実施例 13 と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表 2 に示す。

【0054】（実施例 16）実施例 14 においてイソプロピルアルコール水溶液をエチレングリコールモノエチルエーテル 10 重量%水溶液に布塗布に変える以外は、実施例 14 と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表 2 に示す。

【0055】

【表 2】

	多孔性支持体処理		1500ppm NaCl水溶液	
	処理水溶液 [重量%]	処理方法	塩阻止率 [%]	透過流束 [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$]
実施例13	イソプロピルアルコール 20	浸漬	99.6	1.4
比較例 4	無(水のみ)	浸漬	99.7	0.7
実施例14	イソプロピルアルコール 20	布塗布	99.6	1.3
実施例15	イソプロピルアルコール 20	スプレー塗布	99.6	1.4
実施例16	エチレングリコールモノエチルエーテル 10	布塗布	99.5	1.2

【0056】(実施例17) m-フェニレンジアミンを2.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを0.15重量%、トリエチルアミンを2.0重量%、カンファースルホン酸を4.0重量%、イソプロピルアルコールを20重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0057】次いで、かかる支持膜の表面に、トリメチル酸クロライドを0.15重量%を含むIP1015(出光石油化学(株)製イソパラフィン系炭化水素油)溶液を溶液Bとして調整し、40℃に加熱した。その40℃に保持したまま溶液Aと接触させ、その後120℃の熱風乾燥機の中で3分間保持して、支持膜上に重合体薄膜を形成させ、複合逆浸透膜を得た。

*【0058】得られた複合逆浸透膜の性能は、1500ppmの塩化ナトリウムを含むpH6.5の食塩水を、 1.5 kgf/cm^2 の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は99.7%、透過流束は $1.7 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ であった。その結果を表3に示す。

【0059】(実施例18~20)実施例17において、溶液Bの温度を変える以外は、実施例17と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表3に示す。

20 【0060】(比較例5~6)実施例17において、溶液Aにイソプロピルアルコールを0重量%(不使用)とし、溶液Bの温度を変える以外は、実施例17と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表3に示す。

【0061】

*【表3】

	溶液A 添加物 [重量%]	溶液B 温度 [℃]	1500ppm NaCl水溶液	
			塩阻止率 [%]	透過流束 [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$]
実施例17	イソプロピルアルコール 20	40	99.7	1.7
実施例18	イソプロピルアルコール 20	20	99.7	1.4
実施例19	イソプロピルアルコール 20	50	99.5	1.6
実施例20	イソプロピルアルコール 20	60	99.5	1.6
比較例 5	無し	20	99.6	0.9
比較例 6	無し	50	99.7	0.9

【0062】(実施例21) m-フェニレンジアミンを2.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを0.15重量%、トリエチルアミンを2.0重量%、カンファースルホン酸を4.0重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に数回間接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0063】次いで、イソプロピルアルコールを加熱して、イソプロピルアルコール蒸気を発生させ、その雰囲気下で、かかる支持膜の表面に、トリメチル酸クロライドを0.20重量%を含むヘキサシラン溶液を溶液Bとして接触させ、その後120℃の熱風乾燥機の中で3分間保

持して、支持膜上に重合体薄膜を形成させ、複合逆浸透膜を得た。

40 【0064】得られた複合逆浸透膜の性能は、1500ppmの塩化ナトリウムを含むpH6.5の食塩水を、 1.5 kgf/cm^2 の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は99.6%、透過流束は $1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ であった。

【0065】(比較例7)実施例21において、イソプロピルアルコール雰囲気下にしな以外は、実施例21と同様にして複合逆浸透膜を得た。実施例21と同様評価したところ、得られた複合逆浸透膜の性能は、塩阻止率は99.7%、透過流束は $0.7 (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日})$

であった。

【0066】

【発明の効果】以上説明した通り本発明方法は、多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆する工程、及び多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させる工程を含む手段により、架橋反応させて架橋ポリアミド系スキン層を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の

物質を前記架橋反応の場存在させることにより、高塩阻止率と高水透過性を並存する複合逆浸透膜を提供できる。

【0067】また本発明により得られる複合逆浸透膜は、高塩阻止率と高透過性を併せ有し、比較的低压で実用性のある脱塩を可能にする複合逆浸透膜が実現でき、例えば、かん水、海水等の脱塩による淡水化や、半導体の製造に必要とされる超純水の製造等に好適に用いることができる。